

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-52542

(43)公開日 平成7年(1995)2月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26 5/30		6956-2H 6956-2H 6956-2H	B 4 1 M 5/ 18	1 0 1 A 1 0 1 C 1 0 8
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 13 頁)				

(21)出願番号 特願平5-203212

(22)出願日 平成5年(1993)8月17日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 飯田 和之

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 佐野 秀和

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 森 有紀子

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

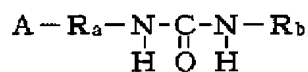
(54)【発明の名称】 可逆性感熱記録材料

(57)【要約】

【目的】 良好なコントラストで画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持可能な可逆性感熱記録材料を提供することである。

【構成】 染料前駆体と可逆性顕色剤を含有する可逆性感熱記録材料において、更に下記化1の化合物を含有する可逆性感熱記録材料。

【化1】

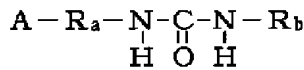


(但し、化1において、Aは窒素原子を少なくとも1つ以上含む置換或いは無置換のヘテロ環を、R<sub>a</sub>は炭素数1～12の二価の基を表すが、A中の窒素原子とR<sub>a</sub>とは直接結合しない。R<sub>b</sub>は脂肪族炭化水素基を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱後の冷却速度の違いにより該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる可逆性顕色剤とを含有する可逆性感熱記録材料において、下記化 1 で示される化合物の 1 種又は 2 種以上を用いる事を特徴とする可逆性感熱記録材料。

## 【化 1】



(但し、化 1 において、A は窒素原子を少なくとも 1 つ以上含む置換或いは無置換のヘテロ環を、R<sub>a</sub> は炭素数 1 ～ 12 の二価の基を表すが、A 中の窒素原子と R<sub>a</sub> とは直接結合しない。R<sub>b</sub> は脂肪族炭化水素基を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱エネルギーを制御する事により画像形成及び消去が可能な可逆性感熱記録材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 感熱記録材料は一般に、支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性の顕色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と顕色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭 43-4160 号、特公昭 45-14039 号公報等に開示されている。

【0003】 一般にこのような感熱記録材料は、一度画像を形成するとその部分を消去して再び画像形成前の状態に戻すことは不可能であるため、さらに情報を記録する場合には画像が未形成の部分に追記するしかなかった。このため感熱記録部分の面積が限られている場合には、記録可能な情報が制限され必要な情報を全て記録できないという問題が生じていた。

【0004】 近年、この様な問題に対処するため画像形成・画像消去が繰り返して可能な可逆性感熱記録材料が考案されており、例えば、特開昭 54-119377 号公報、特開昭 63-39377 号公報、特開昭 63-41186 号公報では、樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子から構成された感熱記録材料が記載されている。しかしこの方法は、熱エネルギーによって感熱記録材料の透明度を可逆的な変化させる物であるため、画像形成部と画像未形成部のコントラストが不十分である。

【0005】 また、特開昭 50-81157 号公報、特開昭 50-105555 号公報に記載された方法においては、形成する画像は環境温度に従って変化するものであるため、画像形成状態と消去状態を保持する温度が異なり、常温下ではこの 2 つの状態を任意の期間保持することが出来ない。

【0006】 さらに、特開昭 59-120492 号公報には、呈色成分のヒステリシス特性を利用し、記録材料をヒステリシス温度域に保つことにより画像形成状態・消去状態を維持する方法が記載されているが、この方法では画像形成及び消去に加熱源と冷却源が必要な上、画像の形成状態及び消去状態を保持できる温度領域がヒステリシス温度領域内に限られる欠点を有しており、日常生活の温度環境で使用するには未だ不十分である。

【0007】 一方、特開平 2-188293 号公報、特開平 2-188294 号公報、国際公開番号 WO 90/11898 号には、ロイコ染料と加熱によりロイコ染料を発色及び消色させる顕減色剤から構成される可逆性感熱記録媒体が記載されている。顕減色剤は、ロイコ染料を発色させる酸性基と、発色したロイコ染料を消色させる塩基性基を有する両性化合物で、熱エネルギーの制御により酸性基による発色作用または塩基性基による消色作用の一方を優先的に発生させ、発色と消色を行うものである。しかしこの方法では、熱エネルギーの制御のみで完全に発色反応と消色反応を切り換えることは不可能で、両反応がある割合で同時に起こるため、十分な発色濃度が得られず、また、消色が完全には行えない。そのため十分な画像のコントラストが得られない。また、塩基性基の消色作用は常温で発色部にも作用するため、経時的に発色部の濃度が低下する現象が避けられない。

【0008】 このように、従来の技術では良好な画像コントラストを持ち、画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持可能な可逆性感熱記録材料は存在しなかったが、特願平 4-347032 号にて本出願人らは、通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体に加熱により可逆的な色調変化、すなわち、発色及び消色を生じせしめる電子受容性化合物（可逆顕色剤）が存在することを見い出した。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、良好なコントラストで画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持可能な感熱記録材料を提供することである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱後の冷却速度の違いにより該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる可逆性顕色剤とを含有する可逆性感熱記録材料において、その画像安定性をより向上すべく鋭意検討した結果、下記化 1 で示される化合物の 1 種又は 2 種以上を用いる事により、画像の安定性のより優れた可逆性感熱記録材料が得られる事を見いだし本発明を完成するに至った。

【0011】 また、化 1 で表される化合物の中、A は窒素原子を 1 つ以上含むヘテロ環を表し、その具体的な例としては、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピリミ

ジン環、キノリン環、インドール環、ベンゾイミダゾール環等が挙げられる。更にAは、アルキル基、アルケニル基、アリル基、アルコキシ基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、アリルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、アルキルメルカプト基、アリルメルカプト基、カルバモイル基、アルキルカルボニルアミノ基、アルキルアミノカルボニル基、ウレイド基、アリルカルボニルアミノ基、アリルアミノカルボニル基、アルキルウレイレン基、アリルウレイレン基、アルキルスルホニル基、アリルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリルスルフィニル基、アルキルスルホンアミド基、アリルスルホンアミド基、スルファモイル基、アルキルアミノスルホン基、アリルアミノスルホン基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリルアミノ基、アミジノ基、グアニジノ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換されていても良い。

【0012】また、R<sub>a</sub>は炭素数1から12の2価の基を表すが、好ましくはアルキレン基であり、このアルキレン基中に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子或いはカルボニル基、エステル結合、アミド結合等の2価の基を含んでいてもよい。R<sub>a</sub>はA中の窒素原子とは直接結合しない。更に、R<sub>a</sub>は脂肪族炭化水素基を表し、その炭素数は多い方が好ましく、炭素数が5以下であるものは保存性改良の効果が十分ではない。また、R<sub>a</sub>の炭素数が23以上であるものは製造コストが高いため、R<sub>a</sub>は炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基であるものが特に好ましい。

【0013】化1の化合物の具体例としては次の化合物が挙げられるが本発明はこれに限定されない。

【0014】N-[2-(1-メチル)ピロリジニル]メチル-N'-n-ドデシル尿素、N-[2-(1-エチル)ピロリジニル]メチル-N'-n-テトラデシル尿素、N-[2-(1-メチル)ピロリジニル]メチル-N'-n-オクタデシル尿素、N-{2-[2-(1-メチル)ピロリジニル]}エチル-N'-n-テトラデシル尿素、N-{2-[2-(1-メチル)ピロリジニル]}エチル-N'-n-オクタデシル尿素、N-{3-[2-(1-メチル)ピロリジニル]メチルオキシ}プロピル-N'-n-オクタデシル尿素、N-[2-(1-メチル)ピペリジニル]メチル-N'-n-ドデシル尿素、N-[2-(1-エチル)ピペリジニル]メチル-N'-n-テトラデシル尿素、N-[2-(1-メチル)ピペリジニル]メチル-N'-n-オクタデシル尿素、N-{2-[2-(1-メチル)ピペリジニル]}エチル-N'-n-オクタデシル尿素、N-[4-(1-メチル)ピペリジニル]メチル-N'-n-ドデシル尿素、N-[4-(1-エチル)ピペリジニル]メチル-N'-n-テトラデシル尿素、N-[4-(1-メチル)ピペリジニル]メチル-N'-n-オク

タデシル尿素、N-[2-[4-(1-メチル)ピペリジニル]}エチル-N'-n-オクタデシル尿素、N-{3-[4-(1-メチル)ピペリジニル]}プロピル-N'-n-オクタデシル尿素、N-{2-[2-(1-エチル)ピロリル]}エチル-N'-n-ドデシル尿素、N-{2-[2-(1-メチル)ピロリル]}エチル-N'-n-テトラデシル尿素、N-{2-[2-(1-メチル)ピロリル]}エチル-N'-n-オクタデシル尿素、N-(2-ピリジル)メチル-N'-n-ドデシル尿素、N-(2-ピリジル)メチル-N'-n-テトラデシル尿素、N-(2-ピリジル)メチル-N'-n-オクタデシル尿素、N-[2-(2-ピリジル)エチル]-N'-n-テトラデシル尿素、N-[2-(2-ピリジル)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-(3-ピリジル)メチル-N'-n-ドデシル尿素、N-(3-ピリジル)メチル-N'-n-テトラデシル尿素、N-(3-ピリジル)メチル-N'-n-オクタデシル尿素、N-[2-(3-ピリジル)エチル]-N'-n-テトラデシル尿素、N-[2-(3-ピリジル)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-(4-ピリジル)メチル-N'-n-ドデシル尿素、N-(4-ピリジル)メチル-N'-n-テトラデシル尿素、N-(4-ピリジル)メチル-N'-n-オクタデシル尿素、N-[2-(4-ピリジル)エチル]-N'-n-テトラデシル尿素、N-[2-(4-ピリジル)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-[3-(4-ピリジル)プロピル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-[3-(2-ピリジルオキシ)プロピル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-[6-(2-ピリジルオキシ)ヘキシル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-[3-(2-ピリジルチオ)プロピル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-[2-(4-ピリジルチオメチルカルボニルアミノ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-{2-[2-(1-メチル)ベンゾイミダゾイル]エチル}-N'-n-テトラデシル尿素、N-{2-[2-(1-メチル)ベンゾイミダゾイル]エチル}-N'-n-オクタデシル尿素、N-{2-[5-(1-メチル)ベンゾイミダゾイル]カルボニルオキシ}エチル-N'-n-テトラデシル尿素、N-[3-(1-メチル)インドリル]メチル-N'-n-テトラデシル尿素、N-[5-(1-メチル)インドリル]メチル-N'-n-オクタデシル尿素、N-[3-[3-(1-メチル)インドリル]プロピル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-{3-[5-(1-メチル)インドリルオキシ]プロピル}-N'-n-オクタデシル尿素、N-(3-キノリル)メチル-N'-n-オクタデシル尿素、N-[2-(2-キノリルチオ)エチル]-N'-n-テトラデシル尿素等が挙げられる。

【0015】化1の化合物の好ましい使用量は染料前駆体に対し0.05重量%以上100%以下である。これ

未満では効果が十分でなくこれを超えると画像の耐熱保存性又は消色性のいずれかに悪影響が出る恐れがある。

【0016】本発明に用いられる通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体としては一般に感圧記録紙や感熱記録紙等に用いられるものに代表されるが、特に制限されるものではない。具体的な例としては、例えば下記に挙げるものなどがあるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0017】(1) トリアリールメタン系化合物

3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等、

【0018】(2) ジフェニルメタン系化合物

4, 4'-ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルペンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオラミン等、

【0019】(3) キサンテン系化合物

ローダミンBアニリノラクトム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクトム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3, 4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、

【0020】3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル)トリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル)トリルアミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル)プロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N

-エチル)イソアミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル)テトラヒドロフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等、

【0021】(4) チアジン系化合物

ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等、

【0022】(5) スピロ系化合物

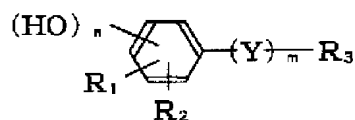
3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3, 3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等。

【0023】前記通常無色ないし淡色の染料前駆体はそれぞれ1種または2種以上を混合して使用してもよい。

【0024】本発明に用いられる可逆性顕色剤としては電子受容性化合物が好ましく、上記染料前駆体の共存下加熱後の冷却速度の違いにより保持可能な可逆的な色調変化を生じるものであれば特に限定されるものではない。発色濃度や消色性の点で特に好ましい化合物としては下記一般式2で表されるものが挙げられる。但し、下記一般式の化合物と同様の特性であれば化2の範囲外の化合物も本発明に用いる事が出来る。化2式の化合物の合成方法は本出願人による特願平4-347032号に記載している。

【0025】

【化2】

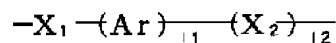


【0026】式化2中、nは1以上3以下の整数を、mは0または1の整数を表す。R1、R2は脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子から選ばれる置換基または水素原子を表し、互いに同一でも異なっていても良い。R3は脂肪族炭化水素基を表す。Yは式化3で表される基である。

【0027】また、化2で表される化合物の中、R3の炭素数の多い方が好ましく、R3の炭素数が5以下であるものは消色効果が十分ではない。また、R3の炭素数が23以上であるものは製造コストが高いため、R3は炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基であるものが特に好ましい。

【0028】

【化3】



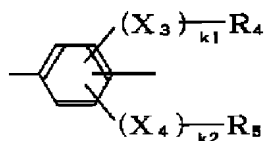
【0029】式化3中、11、12は各々0または1の整数を表す。X1、X2は各々少なくとも1つのヘテロ原

7

子を有する2価の基を表し、互いに同一でも異なっても良い。Arは置換基を有してもよい芳香族基を示し、化4で表される芳香族基が特に好ましい。

【0030】

【化4】



【0031】式化4中、k1、k2は各々0または1の整数を表し、X3、X4は各々少なくとも1つのヘテロ原子を有する2価の基を示し、互いに同一でも異なっても良い。k1が0のとき、R4は脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子から選ばれる置換基または水素原子を表し、k1が1のとき、R4は脂肪族炭化水素基を示す。また、k2が0のとき、R5は脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子から選ばれる置換基または水素原子を表し、k2が1のとき、R5は脂肪族炭化水素基を示す。

【0032】式化4中、R4、R5が脂肪族炭化水素基であるときには、R4、R5は各々炭素数6以上22以下の脂肪族炭化水素基であることが特に好ましい。

【0033】また、式化2および式化4中、R1~R5が脂肪族炭化水素基であるときには、R1~R5はアルキル基、シクロアルキル基またはアルケニル基であることが特に好ましい。

【0034】式化2~4中、X1~X4で表される少なくとも1つのヘテロ原子を有する2価の基としては、例えばアミド結合、スルホンアミド結合、エステル結合、炭\*30

8

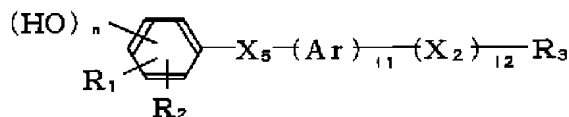
\*酸エステル結合、エーテル結合、スルフィド結合、チオエステル結合、カルボニル基、アミノ結合、尿素結合、チオ尿素結合、ウレタン結合、アゾメチン結合などが挙げられ、特にアミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、尿素結合、アゾメチン結合から選ばれる2価の基が特に好ましいが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】また、一般式化2で表される電子受容性化合物のうち、一般式化5で表される化合物が特に好ましい。

10

【0036】

【化5】



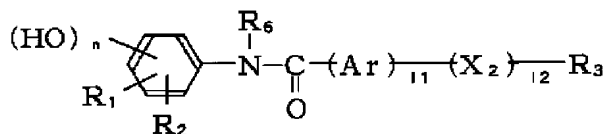
【0037】式化5中、n、l1、l2、R1~R3、Ar、X2は上記と同じである。X5はアミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、尿素結合、アゾメチン結合から選ばれる結合を示す。

20

【0038】また、式化5中、例えば化6、化7で表されるアミド化合物、化8で表されるスルホンアミド化合物、化9で表されるスルフィド化合物、化10で表される尿素化合物、化11、化12で表されるアゾメチン化合物等が特に好ましい。なお、式化6~化12中、n、l1、l2、R1~R3、Ar、X2は上記と同じである。

【0039】

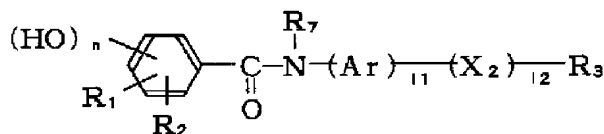
【化6】



【0040】式化6中、R6は脂肪族炭化水素基または水素原子を表す。

※【0041】

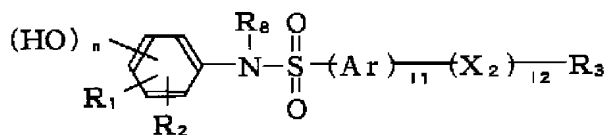
※【化7】



【0042】式化7中、R7は脂肪族炭化水素基または水素原子を表す。

★【0043】

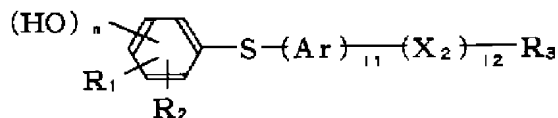
★【化8】



【0044】式化8中、R8は脂肪族炭化水素基または 50 水素原子を表す。

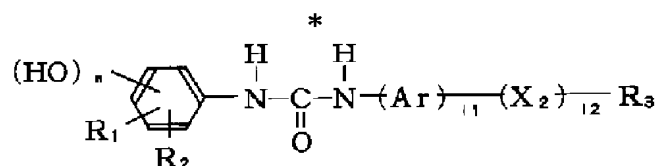
【0045】

【化9】



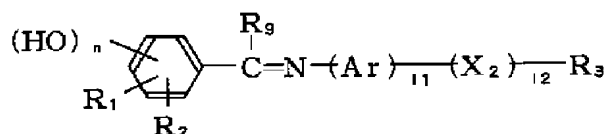
\* 【0046】

【化10】



【0047】

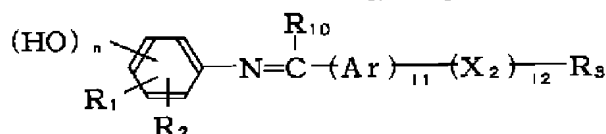
※ ※ 【化11】



【0048】式化11中、R<sub>9</sub>は脂肪族炭化水素基または水素原子を表す。

★ 【0049】

【化12】



【0050】式化12中、R<sub>10</sub>は脂肪族炭化水素基または水素原子を表す。

【0051】一般式化2で表される化合物は電子受容性化合物であり、ロイコ染料を発色させる能力を持つにも係わらず、特異的に消色効果すなわち可逆効果も持ち合わせている。なお、通常の感熱記録材料に用いている電子受容性化合物、即ち、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等ではこのような可逆効果は全く見られない。次に、本発明による可逆性顕色剤としての電子受容性化合物として好ましいものの具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0052】例えば、式化6で表される如きアミド化合物としては、4'-ヒドロキシヘプタンアニリド、4'-ヒドロキシ-3-メチルオクタンアニリド、4'-ヒドロキシトリデカンアニリド、4'-ヒドロキシヘプタデカンアニリド、4'-ヒドロキシノナデカンアニリド、3'-ヒドロキシノナデカンアニリド、4'-ヒドロキシ-10-オクタデセンアニリド、4'-ヒドロキシ-15-シクロヘキシル-4'-ヒドロキシペンタデカンアニリド、4'-ヒドロキシ-5-テトラデセンアニリド、4'-ヒドロキシ-3'-メチルノナンアニリド、3'-シクロヘキシル-4'-ヒドロキシヘプタデカンアニリド、3'-アリル-4'-ヒドロキシペンタデカンアニリド、4'-ヒドロキシ

-3'-メトキシオクタデカンアニリド、3'-クロロ-4'-ヒドロキシオクタデカンアニリド、3'-ヒドロキシデカンアニリド、2', 4'-ジヒドロキシヘプタデカンアニリド、

【0053】4'-ヒドロキシ-4-ヘキシルベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ドデシルベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-4-テトラデシルベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-4-オクタデシルベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ペンタデシルアミノカルボニルベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ヘキシルカルボニルアミノベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-4-(ヘプチルチオ)ベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ドデシルスルホンベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ノニルスルホンオキシベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシスルホンベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ペンタデシルアミノスルホンベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-4-(N-ペンタデシリデンアミノ)ベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-4-(N-ヘプタデシリデンアミノ)ベンズアニリド、

【0054】4'-ヒドロキシ-3, 4-ジオクチルオキシベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-3, 4, 5-トリオクタデシルオキシベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-3-オクチル-4-(オクチルチオ)ベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-3-(ヘプタデシルチオ)-

5-ペンタデシルオキシベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-3-ヘプタデシルカルボニルアミノ-5-ドデシルベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-3-オクタデシルアミノカルボニル-5-テトラデシルアミノカルボニルベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-3-オクタデシルスルホニルアミノ-5-オクタデシルオキシベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-3-ヘプタデシルオキシスルホニル-5-テトラデシルオキシスルホニルベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-3, 5-ビス(N-ドコシリデンアミノ)ベンズアニリド、

【0055】4'-ヒドロキシ-4-オクタデシルカルボニルアミノベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-3-オクタデシルカルボニルアミノ-5-オクタデシルオキシベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-3'-メチル-4-ノニルベンズアニリド、3'-アリル-4'-ヒドロキシ-4-ペンタデシルベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-3'-メトキシ-4-オクタデシルベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-3'-メチル-4-ノニルオキシベンズアニリド、4'-ヒドロキシ-3'-プロピル-4-ノナデシルカルボニルオキシベンズアニリド、3'-ブチル-4'-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシカルボニルベンズアニリド、3'-ヒドロキシ-4-ペンタデシルカルボニルオキシベンズアニリド、3'-ヒドロキシ-4-ノナデシルスルホニルベンズアニリド、3', 4'-ジヒドロキシ-4-ヘプタデシルスルホニルオキシベンズアニリド、3', 4', 5'-トリヒドロキシ-4-テトラコシルアミノスルホニルベンズアニリド、3', 5'-ジヒドロキシ-4-ペンタコシルアミノカルボニルベンズアニリド、3'-ヒドロキシ-4-(N-ドデシリデンアミノ)ベンズアニリド、N-[4-(3-ヒドロキシフェニルアミノカルボニル)ベンジリデン]ペンタデシルアミン等が挙げられる。

【0056】また、式化7で表される如きアミド化合物としては、N-シクロヘキシル-4-ヒドロキシベンズアミド、N-シクロヘキシルメチル-4-ヒドロキシベンズアミド、N-オクチル-4-ヒドロキシベンズアミド、N-ドデシル-4-ヒドロキシベンズアミド、N-オクタデシル-4-ヒドロキシベンズアミド、N-メチル-N-オクタデシル-4-ヒドロキシベンズアミド、N-オクタコシル-4-ヒドロキシベンズアミド、N-(3-メチルヘキシル)-4-ヒドロキシベンズアミド、N-(8-オクタデセニル)-4-ヒドロキシベンズアミド、

【0057】4-ヒドロキシ-4'-ドデシルベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-テトラデシルベンズアニリド、N-メチル-4-ヒドロキシ-4'-オクタデシルベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-オクタデシルオキシベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-(オクタデシルチオ)ベンズアニリド、4-ヒドロキシ

-4'-ベンチルカルボニルベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-ヘキサデシルカルボニルベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-ヘプタデシルオキシカルボニルオキシベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-ドデシルオキシカルボニルベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-ドコシルオキシカルボニルベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-ヘプタデシルカルボニルオキシベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-シクロヘキシルアミノベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-オクチルアミノベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-オクタデシルアミノベンズアニリド、

【0058】4-ヒドロキシ-4'-ヘプチルカルボニルアミノベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-ヘプタデシルカルボニルアミノベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-オクタデシルアミノカルボニルベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-(8-オクタデセニル)アミノカルボニルベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-ドデシルスルフォニルベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシスルフォニルベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-オクタデシルオキシスルフォニルベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-ドデシルスルフォニルオキシベンズアニリド、N-4-ヒドロキシベンゾイル-N'-オクタデシリデン-1, 4-フェニレンジアミン、N-4-(4-ヒドロキシフェニルカルボニルアミノ)ベンジリデンドデシルアミン、4-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシカルボニルアミノベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-テトラデシルオキシカルボニルアミノベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-オクタデシルウレイレンベンズアニリド、

【0059】N-ドデシル-3-ヒドロキシベンズアミド、N-オクタデシル-3, 4-ジヒドロキシベンズアミド、N-オクタデシル-2, 3, 4-トリヒドロキシベンズアミド、3-ヒドロキシ-4'-ドデシルオキシベンズアニリド、N-メチル-4-ヒドロキシ-3'-オクタデシルオキシベンズアニリド、3-ヒドロキシ-4'-オクチルベンズアニリド、3-ヒドロキシ-4'-テトラデシルベンズアニリド、N-メチル-3-ヒドロキシ-4'-オクタデシルベンズアニリド、N-ドデシル-4-ヒドロキシ-3-メチルベンズアミド、3-メトキシ-4-ヒドロキシ-4'-オクタデシルオキシベンズアニリド、3-アリル-4-ヒドロキシ-4'-オクタデシルオキシベンズアニリド、3-クロロ-4-ヒドロキシ-4'-オクタデシルベンズアニリド、N-オクタデシル-4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンズアミド、N-オクタデシル-4-ヒドロキシ-3-エチルベンズアミド、4-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシ-3'-メチルベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-オクタデシルオキシ-3'-クロロベンズアニリド、4-ヒドロキシ-3', 4'-ジデシルオキシベンズアニリド、4-ヒドロキシ-3'-オクタデシルアミ

13

ノ-4'-オクタデシルオキシベンズアニリド、4-ヒドロキシ-2'-クロロ-3', 5'-ジデシルオキシベンズアニリド、4-ヒドロキシ-3', 4'-ジオクタデシルオキシベンズアニリド、4-ヒドロキシ-4'-オクチル-3'-メチルベンズアニリド、3-ヒドロキシ-4-メチル-4'-テトラデシルベンズアニリド、N-メチル-4-ヒドロキシ-3'-オクタデシルベンズアニリドなどが挙げられる。

【0060】式化8で表される如きスルホンアミド化合物としては、4-(N-オクチルスルホニルアミノ)フェノール、4-(N-ドデシルスルホニルアミノ)フェノール、4-(N-オクタデシルスルホニルアミノ)フェノール、4-(N-メチル-N-オクタデシルスルホニルアミノ)フェノール、4-(N-3-メチルヘキシルスルホニルアミノ)フェノール、

【0061】4'-ヒドロキシ-4-シクロヘキシルベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-オクチルベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ドデシルベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-(ドデシルチオ)ベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ヘキシルカルボニルベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ヘキサデシルカルボニルベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-(8-ヘプタデセニル)カルボニルベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-オクチルオキシカルボニルオキシベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシカルボニルベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-オクタコシルオキシカルボニルベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ドデシルカルボニルオキシベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ヘキシルアミノベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-オクタデシルアミノベンゼンスルホンアニリド、

【0062】4'-ヒドロキシ-4-ヘプタデシルカルボニルアミノベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ドデシルアミノカルボニルベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ドデシルスルホニルベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-オクチルオキシスルホニルベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシスルホニルベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-ドデシルスルホニルオキシベンゼンスルホンアニリド、N-オクチリデン-4-(4-ヒドロキシフェニル)アミノスルホニルアニリン、N-ドデシリデン-4-(4-ヒドロキシフェニル)アミノスルホニルアニリン、N-4-(4-ヒドロキシフェニルアミノスルホニル)ベンジリデンオクタデシルアミン、4'-ヒドロキシ-4-

14

オクチルオキシカルボニルアミノベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシカルボニルアミノベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-4-オクタデシルウレイレンベンゼンスルホンアニリド、

【0063】3-(N-ドデシルスルホニルアミノ)フェノール、4-(N-オクタデシルスルホニルアミノ)カテコール、4-(N-オクタデシルスルホニルアミノ)レゾルシノール、4-(N-オクタデシルスルホニルアミノ)ピロガロール、4'-ヒドロキシ-3-オクチルオキシベンゼンスルホンアニリド、3'-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゼンスルホンアニリド、N-メチル-4'-ヒドロキシ-3-オクタデシルオキシベンゼンスルホンアニリド、3'-ヒドロキシ-4-ドデシルベンゼンスルホンアニリド、3-メチル-4-(N-ドデシルスルホニルアミノ)フェノール、4-メチル-3-(N-テトラデシルスルホニルアミノ)フェノール、3'-メトキシ-4'-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシベンゼンスルホンアニリド、3'-クロロ-4'-ヒドロキシ-4-オクタデシルベンゼンスルホンアニリド、4'-ヒドロキシ-2, 5-ジメチル-4-オクタデシルベンゼンスルホンアニリド、3-メチル-4-(N-オクタデシルスルホニルアミノ)フェノール、4'-ヒドロキシ-3, 4-ジオクタデシルオキシベンゼンスルホンアニリドなどが挙げられる。

【0064】式化9で表される如きスルフィド化合物としては、1-(4-ヒドロキシフェニルチオ)ヘキサン、1-(4-ヒドロキシフェニルチオ)ドデカン、1-(4-ヒドロキシフェニルチオ)オクタデカン、1-(3-ヒドロキシフェニルチオ)オクタデカン、1-(4-ヒドロキシフェニルチオ)ドコサン、1-(4-ヒドロキシフェニルチオ)テトラコサン、2-ヘプチル-1-(4-ヒドロキシフェニルチオ)オクタン、1-(4-ヒドロキシフェニルチオ)-9-オクタデセン、1-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニルチオ)オクタデカン、1-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニルチオ)ヘキサデカン、1-[4-ヒドロキシ-3-(1, 1-ジメチルエチル)フェニルチオ]テトラコサン、1-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニルチオ)オクタデカン、1-(2-エトキシ-4-ヒドロキシフェニルチオ)オクタデカン、1-(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルチオ)オクタデカン、1-(2-フルオロ-4-ヒドロキシフェニルチオ)オクタデカン、1-(2-ヒドロキシフェニルチオ)オクタン、1-(3-ヒドロキシフェニルチオ)オクタデカン、1-(3, 4-ジヒドロキシフェニルチオ)オクタデカン、1-(3, 4-ジヒドロキシフェニルチオ)イコサン、

【0065】4'-ヒドロキシ-4-ヘキシルジフェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-4-ドデシルジフェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-4-テトラデシル

15

ジフェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-4-オクタ  
デシルジフェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-4-  
オクタデシルカルボニルアミノジフェニルスルフィド、  
4'-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシジフェニルスル  
フィド、4'-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシジ  
フェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-4-ドデシル  
スルホニルジフェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-  
4-オクタデシルオキシルスルホニルジフェニルスルフィ  
ド、4'-ヒドロキシ-4-オクタデシルスルホニルア  
ミノジフェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-4-トリ  
デシルカルボニルジフェニルスルフィド、4'-ヒド  
ロキシ-4-(N-ヘプタデシリデンアミノ)ジフェニ  
ルスルフィド、

【0066】4'-ヒドロキシ-3, 4-ジデシルオキ  
シジフェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-3, 4-  
ジオクタデシルオキシジフェニルスルフィド、4'-ヒ  
ドロキシ-3-オクチル-4-(オクチルチオ)ジフェ  
ニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-3-オクタデシル  
-5-トリデシルスルホニルジフェニルスルフィド、  
4'-ヒドロキシ-3-(ヘプタデシルチオ)-5-ペン  
タデシルオキシジフェニルスルフィド、4'-ヒドロ  
キシ-3-ヘプタデシルカルボニルアミノ-5-ドデシ  
ルジフェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-3-オク  
タデシルカルボニルアミノ-5-オクタデシルオキシジ  
フェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-3-ヘプタデ  
シルオキシルスルホニル-5-テトラデシルオキシルス  
ルホニルジフェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-3, 5  
-ビス(N-ドコシリデンアミノ)ジフェニルスルフィ  
ド、4-(15-シクロヘキシルペンタデシル)-4'-  
ヒドロキシジフェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-  
4-(5-テトラデセニル)ジフェニルスルフィド、  
4'-ヒドロキシ-4-(10-オクタデセニルオキシ  
カルボニル)ジフェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ  
-3'-メチル-4-ノニルジフェニルスルフィド、

【0067】3'-アリル-4'-ヒドロキシ-4-ペン  
タデシルジフェニルスルフィド、3'-クロロ-4'-  
ヒドロキシ-4-オクタデシルジフェニルスルフィ  
ド、3'-クロロ-4'-ヒドロキシ-4-オクタデシ  
ル-5-ペンタデシルオキシジフェニルスルフィド、  
4'-ヒドロキシ-3'-メチル-4-ノニルオキシジ  
フェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-3'-(1-  
メチルエチル)-4-ペンタコシルスルホニルアミノジ  
フェニルスルフィド、4'-ヒドロキシ-3'-(2-  
メチルプロピル)-4-ノナデシルオキシルスルホニルジ  
フェニルスルフィド、3'-ヒドロキシ-4-ドデシル  
ジフェニルスルフィド、3'-ヒドロキシ-4-オクタ  
デシルジフェニルスルフィド、2', 4'-ジヒドロキ  
シ-4-ヘプタデシルジフェニルスルフィド、3',  
4'-ジヒドロキシ-4-ヘプタデシルジフェニルスル  
フィド、3'-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシカルボ  
40 50

16

ニルジフェニルスルフィド、などが挙げられる。

【0068】式化10で表される如き尿素化合物として  
は、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N'-ヘキシル  
尿素、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N'-オクチ  
ル尿素、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N'-ドデ  
シル尿素、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N'-オ  
クタデシル尿素、N-(4-ヒドロキシフェニル)-  
N'-ドコシル尿素、N-(4-ヒドロキシフェニル)  
-N'-(2-ヘプテイルオクチル)尿素、N-(4-ヒ  
ドロキシフェニル)-N'-(14-シクロヘキシルテ  
トラデシル)尿素、N-(3-メチル-4-ヒドロキシ  
フェニル)-N'-オクタデシル尿素、N-(4-ヒド  
ロキシフェニル)-N'-(9-オクタデセニル)尿  
素、N-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)-  
N'-オクタデシル尿素、N-[3-(1, 1-ジメチ  
ルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-N'-オクタ  
デシル尿素、N-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ  
フェニル)-N'-オクタデシル尿素、N-(2-ヒド  
ロキシフェニル)-N'-オクチル尿素、N-(3-ヒ  
ドロキシフェニル)-N'-オクタデシル尿素、N-  
(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-N'-オクタデシ  
ル尿素、N-(3, 4, 5-トリヒドロキシフェニル)  
-N'-トリコシル尿素、

【0069】N-(4-ヒドロキシフェニル)-N'-  
(4-テトラデシルフェニル)尿素、N-(4-ヒド  
ロキシフェニル)-N'-(4-ヘキシルフェニル)尿  
素、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N'-(3, 4  
-ジオクタデシルフェニル)尿素などが挙げられる。

【0070】式化11で表される如きアゾメチン化合物  
としては、N-(4-ヒドロキシベンジリデン)ドデシ  
ルアミン、N-(4-ヒドロキシベンジリデン)オクタ  
デシルアミン、

【0071】N-(4-ヒドロキシベンジリデン)-  
4'-ヘキシルアニリン、N-(4-ヒドロキシベンジ  
リデン)-4'-オクチルアニリン、N-(4-ヒド  
ロキシベンジリデン)-4'-テトラデシルアニリン、N  
-(4-ヒドロキシベンジリデン)-4'-ドデシルオ  
キシアニリン、N-(4-ヒドロキシベンジリデン)-  
4'-オクタデシルオキシアニリン、N-(4-ヒド  
ロキシベンジリデン)-4'-(オクチルチオ)アニリ  
ン、N-(4-ヒドロキシベンジリデン)-4'-ヘキ  
サデシルカルボニルアニリン、N-(4-ヒドロキシベ  
ンジリデン)-4'-オクチルオキシカルボニルアニリ  
ン、N-(4-ヒドロキシベンジリデン)-4'-オク  
タデシルオキシカルボニルアニリン、N-(4-ヒド  
ロキシベンジリデン)-4'-ドデシルカルボニルオキシ  
アニリン、N-(4-ヒドロキシベンジリデン)-4'-  
テトラデシルカルボニルオキシアニリン、N-(4-  
ヒドロキシベンジリデン)-4'-オクタデシルオキシ  
カルボニルオキシアニリン、N-(4-ヒドロキシベン  
40 50

17

ジリデン) - 4' - シクロヘキシルアミノアニリン、N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - ドデシルアミノアニリン、

【0072】N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - ヘプタデシルカルボニルアミノアニリン、N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - ドデシルアミノカルボニルアニリン、N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - オクタデシルアミノカルボニルアニリン、N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - ドデシルスルフィニルアニリン、N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - ドデシルスルフォニルアニリン、N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - オクタデシルスルフォニルアニリン、N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - オクタデシルオキシスルフォニルアニリン、N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - オクタコシルオキシスルフォニルアニリン、N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - (3 - メチルヘキシル) オキシスルフォニルアニリン、N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - ドデシルスルフォニルオキシアニリン、N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - (オクチルチオカルボニル) アニリン、N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - オクチルオキシカルボニルアミノアニリン、N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - オクタデシルオキシカルボニルアミノアニリン、N - (4 - ヒドロキシベンジリデン) - 4' - オクタデシルウレインアニリン、

【0073】N - (3 - ヒドロキシベンジリデン) ドデシルアミン、N - (3, 4 - ジヒドロキシベンジリデン) オクタデシルアミン、N - (2, 4 - ジヒドロキシベンジリデン) オクタデシルアミン、N - (3, 4, 5 - トリヒドロキシベンジリデン) オクタデシルアミン、N - (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルベンジリデン) ドデシルアミン、N - (3 - ヒドロキシ - 4 - メチルベンジリデン) ドデシルアミン、N - (4 - ヒドロキシ -  $\alpha$  - メチルベンジリデン) - 4' - ドデシルアニリン、N - (4 - ヒドロキシ -  $\alpha$  - メチルベンジリデン) - 4' - オクタデシルアニリン、N - (4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシベンジリデン) ドデシルアミン、等が挙げられる。

【0074】式化12で表される如きアゾメチン化合物としては、N - オクチリデン - 4 - ヒドロキシアニリン、N - テトラデシリデン - 4 - ヒドロキシアニリン、N - オクタデシリデン - 4 - ヒドロキシアニリン、

【0075】N - (4 - ドデシル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクチルオキシ) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクタデシルオキシ) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクタデシルチオ) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - ウンデシルカルボニル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N

18

- (4 - トリデシルカルボニル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - ヘプタデシルカルボニル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - {4 - (8 - ヘプタデセニルカルボニル) ベンジリデン} - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - ドデシルオキシカルボニル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクタデシルオキシカルボニル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクチルカルボニルオキシ) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクタデシルカルボニルオキシ) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - ヘキシルアミノ) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクタデシルアミノ) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、

【0076】N - (4 - オクタデシルカルボニルアミノ) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - ドデシルアミノカルボニル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクタデシルアミノカルボニル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - ドデシルスルフィニル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクチルスルフォニル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - ドデシルスルフォニル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクチルスルフォニルオキシ) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - ドデシルスルフォニルオキシ) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - ドデシルオキシスルフォニル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクタデシルオキシスルフォニル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクチルチオカルボニル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - ドデシルオキシカルボニルアミノ) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクタデシルオキシカルボニルアミノ) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクタデシルウレイン) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、

【0077】N - ドデシリデン - 3 - ヒドロキシアニリン、N - オクタデシリデン - 3, 4 - ジヒドロキシアニリン、N - オクタデシリデン - 3, 4, 5 - トリヒドロキシアニリン、N - (4 - オクタデシル) ベンジリデン - 3', 4' - ジヒドロキシアニリン、N - (4 - テトラデシル) ベンジリデン - 3' - メチル - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - テトラデシル - 3, 5 - ジメチル) ベンジリデン - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - テトラデシル) ベンジリデン - 2' - クロロ - 4' - ヒドロキシアニリン、N - (4 - オクタデシル - 3 - メチル) ベンジリデン - 3', 4' - ジヒドロキシアニリンなどが挙げられる。

【0078】これらの可逆性顕色剤はそれぞれ1種また

は2種以上を混合して使用してもよく、染料前駆体に対する可逆性顕色剤の使用量は、5～5000重量%、好ましくは10～3000重量%である。

【0079】次に、本発明の可逆性感熱記録材料の具体的製造方法について述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明の可逆性感熱記録材料の製造方法の具体例としては、染料前駆体と可逆性顕色剤を主成分とし、更に、本発明による化合物を添加剤成分としてこれらを支持体上に塗布して可逆性感熱記録層を形成する方法が挙げられる。

【0080】染料前駆体と可逆性顕色剤及び本発明による化合物を可逆性感熱記録層に含有させるための塗液作製方法としては、各々の化合物を単独で溶媒に溶解もしくは分散媒に分散してから混合する方法、各々の化合物を混ぜ合わせてから溶媒に溶解もしくは分散媒に分散する方法、各々の化合物を加熱溶解し均一化した後冷却し、溶媒に溶解もしくは分散媒に分散する方法等が挙げられるが特定されるものではない。分散時には必要なら分散剤を用いてもよい。水が分散媒の場合の分散剤としてはポリビニルアルコール等の水溶性高分子や各種の界面活性剤が挙げられる。水系の分散の際は、エタノール等の水溶性有機溶媒を混合してもよい。この他に炭化水素類に代表される有機溶媒が分散媒の場合は、レシチンや脂肪酸エステル類等を分散剤に用いてもよい。

【0081】また、可逆性感熱記録層の強度を向上する等の目的でバインダーを可逆性感熱記録層中に添加する事も可能である。バインダーの具体例としては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性高分子、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、スチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、エチレン/塩化ビニリデン共重合体、ポリ塩化ビニリデン等のラテックスなどがあげられるがこれらに限定されるものではない。

【0082】また、可逆性感熱記録層の発色感度及び消色温度を調節するための添加剤として、熱可融性物質を可逆性感熱記録層中に含有させることができる。60℃～200℃の融点を有するものが好ましく、特に80℃～180℃の融点を有するものが好ましい。一般の感熱記録紙に用いられている増感剤を使用することもできる。これらの化合物としては、N-ヒドロキシメチルスチアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸

アミドなどのワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルピフェニル、4-アリルオキシピフェニル等のピフェニル誘導体、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2,2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(p-メチルベンジル)エステル等の炭酸またはシュウ酸ジエステル誘導体等があげられ、2種以上併用して添加することもできる。

【0083】本発明の可逆性感熱記録材料に用いられる支持体としては、紙、各種不織布、織布、ポリエチレンテレフタレートやポリプロピレン等の合成樹脂フィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成樹脂をラミネートした紙、合成紙、金属箔、ガラス等、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができるが、これらに限定されるものではなく、これらは不透明、半透明或いは透明のいずれであってもよい。地肌を白色その他の特定の色に見せるために、白色顔料や有色染料や気泡を支持体中又は表面に含有させてもよい。特にフィルム類等水性塗布を行なう場合で支持体の親水性が小さく可逆性感熱記録層の塗布困難な場合は、コロナ放電等による表面の親水化処理やバインダーに用いるのと同様の水溶性高分子類を、支持体表面に塗布するなどの易接着処理してもよい。

【0084】本発明の可逆性感熱記録材料の層構成は、可逆性感熱記録層のみであってもよい。必要に応じて、可逆性感熱記録層上に保護層を設けることも又、可逆性感熱記録層と支持体の間に水溶性高分子や白色ないし有色染料や中空粒子のいずれか一つ以上を含む中間層を設けることもできる。この場合、保護層および/または中間層は2層ないしは3層以上の複数の層から構成されていてもよい。可逆性感熱記録層も各成分を一層ずつに含有させたり層別に配合比率を変化させたりして2層以上の多層にしてもよい。更に、可逆性感熱記録層中および/または他の層および/または可逆性感熱記録層が設けられている面に、あるいは該記録層を設けた面と反対側の面に、電気的、光学的、磁氣的に情報が記録可能な材料を含んでもよい。また、可逆性感熱記録層が設けられている面と反対側の面にブロッキング防止、カール防止、帯電防止を目的としてバックコート層を設けることもできる。

【0085】なお、本発明における各層を支持体上に積層し、本発明の可逆性感熱記録材料を形成する方法は特に制限されるものではなく、従来の方法により形成することができる。例えば、エアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、カーテンコーター等の塗抹装置、平版、凸版、凹版、フレキソ、グラビア、スクリーン、ホットメルト等の方式による各種印刷機等を用いる事が出来る。さらに通常の乾燥工程の他、UV照射・

EB照射により各層を保持させる事が出来る。

【0086】可逆性感熱記録層は、各成分を微粉碎して得られる各々の分散液を混合し、支持体上に塗布乾燥する方法、各成分を溶媒に溶解して得られる各々の溶液を混合し、支持体上に塗布乾燥する方法などにより得ることができる。乾燥条件は水等の分散媒ないし溶媒によっても異なる。この他に各成分を混合し加熱して可融分を溶融し熱時塗布する方法もある。

【0087】また、可逆性感熱記録層及び／または保護層及び／または中間層には、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等の顔料、その他に、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類を、また、ジオクチルスルホハク酸ナトリウム等の分散剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などを含有させることもできる。

【0088】次に、本発明の可逆性感熱記録材料の発色及び消色方法について述べる。発色を行うには、加熱に引き続き急速な冷却が起これば良く、例えばサーマルヘッド、レーザー光等による加熱により可能である。又、加熱後ゆっくり冷却すれば消色し、例えばサーマルヘッド、熱ロール、熱スタンプ、高周波加熱、熱風、電熱ヒーター及びタングステンランプ、ハロゲンランプ等の光源などからの輻射熱等を用いることにより行うことができる。

【0089】

【実施例】以下実施例によって本発明を更に詳しく説明する。実施例中の部数や百分率は重量基準である。

【0090】実施例1

(A) 可逆性感熱塗液の作成

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アザニロフルオラン40部を2.5%ポリビニルアルコール水溶液90部と共にペイントコンディショナーで粉碎し、染料前駆体分散液を得た。次いでN-(4-ヒドロキシフェニル)-N'-n-テトラデシル尿素100部を2.5%ポリビニルアルコール水溶液400部と共にペイントコンディショナーで粉碎し可逆性顕色剤分散液を得た。又、N-[2-(1-メチル)ピロリジニル]メチル-N'-n-オクタデシル尿素5部を2.5%ポリビニルアルコール水溶液20部と共にペイントコンディショナーで粉碎し添加剤分散液を得た。これら3種の分散液を混合した後、10%ポリビニルアルコール水溶液200部、水400部を添加、よく混合し、可逆性感熱塗液を作成した。

【0091】(B) 可逆性感熱記録材料の作成

(A) で調製した可逆性感熱塗液をポリエチレンテレフタレート(PET)シートに、固形分塗抹量2.6g/

m<sup>2</sup>となる様に塗抹乾燥後、その上に5%ポリビニルアルコール水溶液を固形分塗抹量2g/m<sup>2</sup>となる様に塗抹乾燥し、スーパーカレンダーで処理して可逆性感熱記録材料を得た。

【0092】実施例2

実施例1で用いたN-[2-(1-メチル)ピロリジニル]メチル-N'-n-オクタデシル尿素のかわりにN-[4-(1-メチル)ピペリジニル]メチル-N'-n-オクタデシル尿素を使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0093】実施例3

実施例1で用いたN-[2-(1-メチル)ピロリジニル]メチル-N'-n-オクタデシル尿素のかわりにN-{2-[2-(1-メチル)ピロリル]}エチル-N'-n-テトラデシル尿素を使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0094】実施例4

実施例1で用いたN-[2-(1-メチル)ピロリジニル]メチル-N'-n-オクタデシル尿素のかわりにN-[2-(2-ピリジル)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素を使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0095】実施例5

実施例1で用いたN-[2-(1-メチル)ピロリジニル]メチル-N'-n-オクタデシル尿素のかわりにN-[3-(2-ピリジリオキシ)プロピル]-N'-n-オクタデシル尿素を使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0096】実施例6

実施例1で用いたN-[2-(1-メチル)ピロリジニル]メチル-N'-n-オクタデシル尿素のかわりにN-[3-(1-メチル)インドリル]メチル-N'-n-テトラデシル尿素を使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0097】実施例7

実施例1で用いたN-[2-(1-メチル)ピロリジニル]メチル-N'-n-オクタデシル尿素のかわりにN-(3-キノリル)メチル-N'-n-オクタデシル尿素を使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0098】比較例1

実施例1で用いたN-[2-(1-メチル)ピロリジニル]メチル-N'-n-オクタデシル尿素を除いた他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0099】比較例2

実施例1で用いたN-[2-(1-メチル)ピロリジニル]メチル-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、2-ベンジルオキシナフタレンを使用した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0100】比較例3

実施例 1 で用いた N-〔2- (1-メチル) ピロリジニル〕メチル-N'-n-オクタデシル尿素のかわりに、ステアリン酸アミドを使用した他は、実施例 1 と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0101】試験 1 (発色濃度=熱応答性)

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 3 で得た感熱記録材料を、京セラ製印字ヘッド KJT-256-8MGF1 付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機 TH-PMD を用いて印加パルス 1.1 ミリ秒で印加電圧 2.6 ボルトの条件で印字し、得られた発色画像の濃度を濃度計マクベス RD918 を用いて測定した。結果を表 1 に示した。

【0102】試験 2 (画像の消去性)

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 3 で得た感熱記録材料を、京セラ製印字ヘッド KJT-256-8MGF1 付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機 TH-PMD を用いて印加パルス 1.1 ミリ秒で印加電圧 2.6 ボルトの条件で印字し、これを熱スタンプを用いて 120℃で 1 秒間加熱した後、試験 1 と同様にして濃度を測定し \*

\*た。結果を表 1 に示した。

【0103】

試験 3 (発色濃度の経時変化=画像安定性)

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 3 で得た感熱記録材料を、京セラ製印字ヘッド KJT-256-8MGF1 付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機 TH-PMD を用いて、印加パルス 1.1 ミリ秒で印加電圧 2.6 ボルトの条件で印字し、温度 40℃、相対湿度 20% の雰囲気下に 14 時間保存した後、試験 1 と同様にして、発色部の濃度を測定し、下記数 1 により画像残存率を計算した。結果を表 1 に示した。

【0104】

【数 1】 $A = (C/B) \times 100$

A : 画像残存率 (%)

B : 試験前の画像濃度

C : 試験後の画像濃度

【0105】

【表 1】

	(試験 1) 発色部 の濃度	(試験 2) 消去部 の濃度	(試験 3) 画像 残存率
実施例 1	1.08	0.08	82%
実施例 2	1.16	0.08	90%
実施例 3	1.07	0.10	74%
実施例 4	1.12	0.07	91%
実施例 5	1.02	0.08	81%
実施例 6	1.04	0.09	77%
実施例 7	1.08	0.10	83%
比較例 1	1.03	0.14	56%
比較例 2	1.10	0.10	30%
比較例 3	1.04	0.06	32%

【0106】

【発明の効果】表 1 に示したように、通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱により該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる可逆性顕色剤とを含有する可逆性感熱記録材料において、化 1 の一般式で表される化合

物含有させる事により良好なコントラストで画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に、より安定な画像を保持可能な可逆性感熱記録材料を得ることができた。